

改进电化学还原装置检测小麦粉溴酸盐

董 瑞^{1,2}, 胡荣宗¹, 黄维雄¹, 周莉莉³(1. 山东省食品药品检验研究院 食品中心, 山东 济南 250101; 2. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005;
3. 山东省产品质量检验研究院 食品化工检测中心, 山东 济南 250101)

摘 要: 依据电解、电渗析和电迁移原理改进电化学还原装置, 在不使用化学试剂的条件下, 将待测样品组分中的 BrO_3^- 还原为 Br^- 后进行检测, 可避免高浓度 Cl^- 的干扰。溴酸盐实样的检测表明, 溴酸盐检出限为 0.32 mg/kg, 日内精密密度为 2.73%, 日间精密密度为 3.81%, 回收率可达 92%~96%。

关键词: 电解; 电渗析; 电迁移; 电化学还原; 离子色谱; 溴酸根; 溴离子

中图分类号: O65

文献标志码: A

Improvement of electrochemical reduction device for detection of bromate in wheat flour

DONG Rui^{1,2}, HU Rongzong¹, HUANG Weixiong¹, ZHOU Lili³(1. Inspection Center For Food, Shandong Institute for Food and Drug Control, Jinan 250101, China;
2. College of Chemistry And Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. Inspection Center For Food And Chemical Products, Shandong Product Quality Inspection Research Institute, Jinan 250101, China)

Abstract: An electrochemical reduction device developed according to electrolysis, electrodialysis and electromigration theories can reduce bromate to bromide without any use of reagent. The high concentration chloride in samples would interfere the detection of bromate by Ion Chromatography, but this defect could be overcome if bromate is reduced to bromide before detection. When using the electrochemical reduction device to detect bromate in real samples, the detection limit of bromate was 0.32 mg/kg, the within day precision was 2.73%, the between days precision was 3.81%, and percent recovery was 92%~96%.

Key words: electrolysis; electrodialysis; electromigration; electrochemical reduction; ion chromatography; bromate; bromide

电化学还原装置是根据电解、电渗析及电迁移原理研制的一种将样品中待测组分进行还原处理的检测装置。特点是将待测组分还原为更易检测的形态, 无需使用化学试剂。

溴酸钾曾作为小麦粉添加剂广泛使用, 但近年来的研究表明溴酸钾有致癌性和致畸性^[1-3], 我国 2005 年禁止将溴酸钾作食品添加剂使用。目前溴

酸盐的检测方法有液相色谱法^[4]、分光光度法^[5-8]和离子色谱法^[9-11]等。我国检测小麦粉及水中的溴酸盐的现行国家标准中均使用离子色谱法^[12-14]。在用于小麦粉及小麦粉制品中的溴酸盐检测时都存在缺点。检测溴酸盐时, 液相色谱法和分光光度法灵敏度较低; 离子色谱法中溴酸盐保留时间与 Cl^- 相近, 容易受到高浓度 Cl^- 的干扰。本文

收稿日期: 2014-06-04

网络出版时间: 2014-12-18 10:27

基金项目: 国家自然科学基金(20527005); 公益性行业科研专项(2012104012-3)

作者简介: 董 瑞(1982—), 男, 山东济南人, 工程师, 硕士。

通信作者: 周莉莉(1981—), 女, 江苏东台人, 高级工程师, 博士。

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/37.1378.N.20141218.1027.008.html>

中的改进的装置对待测样品进行处理,将其组分中的 BrO_3^- 还原为 Br^- 后进行检测,使待测组分与干扰离子实现基线分离。

1 实验

1.1 仪器及试剂

电化学还原装置(实验室自制);ISC-1500 离子色谱仪、Dionex AS11HC 分离柱、Dionex AG11HC 保护柱和 OnGuard II RP 柱(美国戴安公司);3-18K 高速离心机(美国 Sigma 公司);0.22 μm 水性滤膜(天津富集科技有限公司);水中溴酸根标准物质(1 000 mg/L,中国计量科学研究院);超纯水(电阻率 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 电化学还原装置的结构及工作原理

电化学还原装置结构如图 1 所示。其中 I 为阴极,II 为阳极,III 为阳离子交换膜,IV 为阴极室,V 为阳极室,VI 为样品入口,VII 为样品出口。阳离子交换膜 III 将整个装置分成置有阴极 I 的阴极室 IV 和置有阳极 II 的阳极室 V。

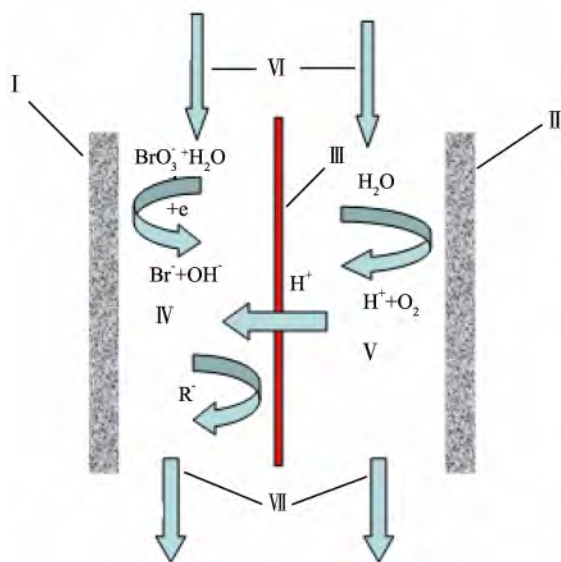
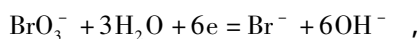
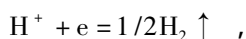


图1 电化学还原器结构及工作过程

将电化学还原装置的阴、阳极分别同恒电流源的负极和正极连接,使用蠕动泵驱动待测样品(样品由入口 VI 进入)通过阴极室,样品中的 BrO_3^- 在阴极上放电,同时发生如下反应:

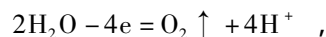


$$\varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-}^\theta = +0.61 \text{ V} ,$$



$$\varphi^\theta = 0 .$$

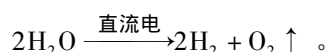
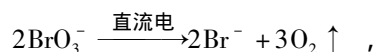
同时蠕动泵驱动超纯水通过阳极室,在阳极放电,反应如下:



$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta = +1.229 \text{ V} .$$

阳极电解产生的 H^+ 在直流电场作用下透过阳离子交换膜迁移至阴极室,并与阴极室电解产生的 OH^- 发生中和反应;阴极室还原得到的 Br^- 无法透过阳离子交换膜,从而保留在阴极室中随样品从样品出口 VII 流出。

样品在电化学还原装置中发生的总反应为:



BrO_3^- 转化为 Br^- 的总反应标准电动势:

$$E^\theta = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta - \varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-}^\theta = 0.619 \text{ V} .$$

由于提取液为中性,实际电极电势:

$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} ,$$

因此当实际样品提取液中 BrO_3^- 还原为 Br^- 的转化率为 99% 时:

$$\varphi_{\text{阴极 BrO}_3^-/\text{Br}^-} = \varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-}^\theta + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-][\text{OH}^-]^6} =$$

$$\left(+0.61 + \frac{0.059}{6} \times 40 \right) \text{V} = +1.004 \text{ V} ,$$

$$\varphi_{\text{阴极 H}^+/\text{H}_2} = 0 + 0.059 \times \lg 10^{-7} = -0.4137 \text{ V} ,$$

$$\varphi_{\text{阳极}} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0.059}{4} \lg [\text{H}^+]^4 =$$

$$(+1.229 - 0.4137) \text{V} = +0.8153 \text{ V} .$$

BrO_3^- 还原为 Br^- 所需电解电压:

$$E_1 = \varphi_{\text{阳极}} - \varphi_{\text{阴极}} = 0.8153 \text{ V} - 1.004 \text{ V} = -0.1887 \text{ V} ,$$

因此 BrO_3^- 在外加电压时较易转化为 Br^- 。水被电解所需电压,

$$E = \varphi_{\text{阳极}} - \varphi_{\text{阴极}} = 0.8153 \text{ V} - (-0.4173 \text{ V}) = 1.229 \text{ V} ,$$

由于电化学还原装置施加了 20 mA 电流,电压为 2.0 V,在溶液中的 BrO_3^- 被还原的同时会伴有水电解反应发生。

1.3 方法

1.3.1 样品的处理

称取 10 g 小麦粉于 250 mL 三角瓶中,加入 100

mL 超纯水,迅速摇匀,将三角瓶置于超声波清洗器中超声振荡 20 min,再静置 20 min 使样品分层。取 20 mL 上层液于 50 mL 离心管中,以 5 000 r/min 离心 5 min。利用注射器将上清液依次通过孔径 0.22 μm 的水性滤膜和 OnGuard II RP 柱,备用。

1.3.2 线性范围及检出限的确定

配置 Br^- 质量浓度为 0.00、0.10、1.00、3.00、5.00 和 10.00 mg/L 的 6 组标准溶液。使用离子色谱仪检测质量浓度及响应信号值(电导)。

色谱条件为:流量 0.7 mL/min;洗脱液为 1.70 mmol/L 的 NaHCO_3 和 1.80 mmol/L 的 Na_2CO_3 ;进样量 50 μL ;抑制器电流 30 mA。以质量浓度为横坐标,电导为纵坐标作工作曲线。

1.3.3 精密度与回收率的确定

称取小麦粉 3 份,各 10 g,1 份作为本底,另 2 份分别添加 10.0 和 20.0 mg/kg 的 BrO_3^- 。样品处理方法如 1.3.1 节。

离子色谱仪测定还原液中 Br^- 的质量浓度,1 d 内重复测定 5 次,重复测定 5 d。确定日内精密度(即 5 次平行测定的相对偏差)、日间精密度(即 5 d 测定值的相对偏差)和回收率。

1.3.4 电化学还原条件的确定

分别将 0.10、1.00 及 10.00 mg/L 的 3 种浓度 BrO_3^- 溶液利用电化学还原装置还原,流量为 0.8 mL/min,电流 20 mA,将样品通过电化学还原装置多次重复,绘制循环次数和转化率的关系曲线图。

1.3.5 实际样品检测

对小麦粉、馒头、面包等 9 种面粉及面制品样品(编号分别为 1—9),使用 1.3.1 节方法检测其中的溴酸盐,确定实际样品检测值,计算得到样品中 BrO_3^- 质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 线性范围及检出限

离子色谱仪检测的质量浓度及电导见表 1。

表 1 标样质量浓度及电导

组号	质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	电导 (nS)	组号	标样浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	电导 (nS)
1	0.00	1	4	3.00	1 320
2	0.10	42	5	5.00	2 425
3	1.00	438	6	10.00	4 500

以质量浓度为横坐标,电导为纵坐标作出的工作曲线见图 2。

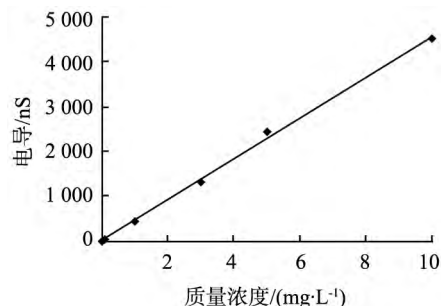


图 2 Br^- 的标准工作曲线图

线性工作方程为 $y = 454.79x + 6.5755$, 线性相关系数 $R^2 = 0.9982$ 。仪器工作时的基线噪音为 1 nS, 计算 Br^- 的定量检出限为 0.020 mg/L, 对应实际样品中 BrO_3^- 的检出限为 0.32 mg/kg。

2.2 精密度与回收率

对一样品用上述方法同时测定 5 个平行试样,样品中 BrO_3^- 检出值分别为: 20.1、20.7、19.5、20.8 和 20.7 mg/kg, 计算日内精密度(相对偏差)为 2.73%。

对一样品连续 5 d 测定 BrO_3^- 含量分别为: 20.4、21.2、21.5、21.7 和 19.8 mg/kg, 计算日间精密度(相对偏差)为 3.81%。

称取 10.0 g 空白样品 3 份,添加 BrO_3^- 含量为 0.1 mg 的标准溶液后进行检测,检出值分别为 9.2、9.5 和 9.6 mg/kg, 计算加标回收率为 92%~96%。

2.3 电化学还原条件的确定

不同浓度的 BrO_3^- 溶液经电化学还原装置还原,可得出循环次数与 BrO_3^- 转化率的关系,如图 3。

从图 3 中可以发现,循环 2 次之后转化率可以达到 94%,且增加循环次数转化率不再明显提高,因此选择循环反应次数 2 次。

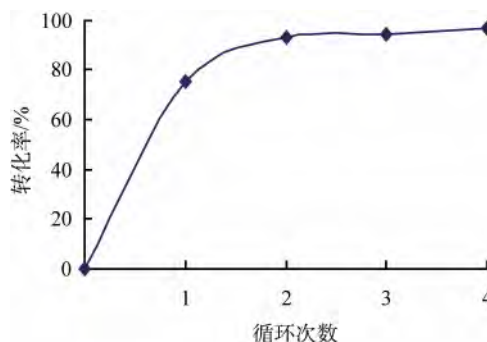


图 3 循环次数和转化率关系图

2.4 实际样品的检测

对 9 种样品的溴酸盐进行检测,其中 BrO_3^- 含量见表 2。从表 2 中可以看出,9 个样品中有 4 个样品未检出溴酸盐,5 个样品检出溴酸盐,最低检出值

为 0.35 mg/kg。

表2 实际样品检测结果 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

样品	质量浓度	样品	质量浓度
样品1	未检出	样品6	未检出
样品2	未检出	样品7	未检出
样品3	2.6	样品8	2.7
样品4	1.8	样品9	0.35
样品5	3.9		

3 结 论

1) 改进的电化学还原装置用于小麦粉中溴酸盐的检测,溴酸盐检出限为 0.32 mg/kg,日内精密度为 2.73%,日间精密度为 3.81%,回收率 92%~96%。用于实际样品检测时,含量为 0.35 mg/kg 的样品可以检出。

2) 对低含量样品检测的检出水平优于液相色谱法的检出限 1.0 mg/kg 及国标方法中的检出限 0.5 mg/kg。

参考文献:

- [1] CROSBY L M, MORGAN K T, GASKILL B. Origin and distribution of potassium bromate induce testicular and peritoneal mesothelial mesenchymal cells in rats [J]. Toxicol Pathol 2000 28(2): 253-266.
- [2] FATMA F K, MEHMET T. Genotoxic effects of potassium bromate on human peripheral lymphocytes in vitro [J]. Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis 2007 36(1/2): 48-52.
- [3] 沈明浩,王月娇,李嘉,等. 溴酸钾的毒理学研究 [J]. 食品科学 2008 29(8): 591-593.
- [4] 王骏,张卉,祝建华. 反相离子对液相色谱法测定小麦粉中的溴酸钾 [J]. 食品科学 2007 28(1): 270-27.
- [5] 刘爱国,杨胜圆,沈天决. 甲基紫褪色光度法测定矿泉水中溴酸根离子 [J]. 中国卫生检验杂志 2010 20(3): 533-535.
- [6] 杨冰仪,黎紫滢,王梅,等. 丁基罗丹明 B 褪色分光光度法测定小麦粉中痕量溴酸钾 [J]. 食品科学 2011 32(10): 208-211.
- [7] 杨运琼,徐丽. 分光光度法对面粉中微量溴酸钾的测定 [J]. 湖北农业科学 2014 53(9): 2143-2145.
- [8] 杨冰仪,林仰峰,王梅,等. 小麦粉及其改良剂中痕量溴酸钾测定的甲酚红褪色分光光度法 [J]. 中国粮油学报 2012 27(3): 99-103.
- [9] 冯吉,李忠,黄琼,等. 离子色谱-抑制电导法同时测定小麦粉及其制品中过氧化苯甲酰与溴酸钾的方法研究 [J]. 食品科技 2011 36(7): 290-293.
- [10] 张桂香,杨文军,于晓丽. ICS-1000 型离子色谱仪一步梯度法检测面粉中溴酸钾含量 [J]. 中国卫生工程学 2012 11(1): 67-68.
- [11] 陈梅兰,叶明利,朱岩. 离子色谱-梯度淋洗柱后衍生紫外检测法测定面粉中溴酸盐 [J]. 中国食品学报 2010 10(2): 221-225.
- [12] 国家标准化委员会. GB/T 20188—2006. 小麦粉中溴酸盐的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社 2007.
- [13] 国家标准化委员会. GB/T 8537—2008. 饮用天然矿泉水检验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社 2009.
- [14] 国家标准化委员会. GB/T 5750. 10—2006. 生活饮用水标准检验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社 2007.

(责任编辑:吴敬涛 校对:隋 肃)